

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 9 月 7 日 (07.09.2001)

PCT

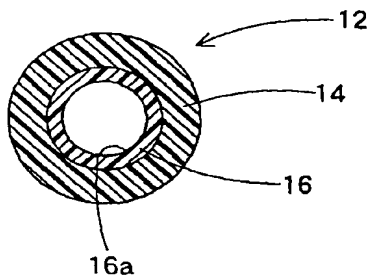
(10) 国際公開番号
WO 01/65161 A1

- (51) 国際特許分類: F16L 11/08, 11/11, 33/24, B32B 1/08, 27/30, 27/34
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/01603
- (22) 国際出願日: 2001 年 3 月 2 日 (02.03.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2000-58662 2000 年 3 月 3 日 (03.03.2000) JP
特願2000-299167 2000 年 9 月 29 日 (29.09.2000) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 豊田合成株式会社 (TOYODA GOSEI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒452-8564 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1番地 Aichi (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小池正樹 (KOIKE, Masaki) [JP/JP]. 三井研一 (MITSUI, Kenichi) [JP/JP]. 尾藤晋一 (BITO, Shinichi) [JP/JP]. 堤 大輔 (TSUTSUMI, Daisuke) [JP/JP]. 近藤充隆 (KONDO, Mitsu-taka) [JP/JP]; 〒452-8564 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1番地 豊田合成株式会社内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 飯田昭夫, 外 (IIDA, Akio et al.); 〒460-0008 愛知県名古屋市中区栄二丁目11番18号 Aichi (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

[続葉有]

(54) Title: RESIN HOSE FOR FUEL

(54) 発明の名称: 燃料用樹脂ホース



(57) Abstract: A resin hose for fuels which has a multilayer structure comprising a base layer (14) made of an aliphatic polyamide and, disposed on the inner side of the base layer (14), an inner tubular layer (16) made of a fluororesin. The aliphatic polyamide (aliphatic PA) is a modified aliphatic PA and/or the fluororesin is a modified fluororesin. The differences in melting point (DSC method) and flexural modulus (ASTM D 790) between these resins are 60°C or smaller and 1,500 MPa or smaller, respectively. Due to these properties, the base layer (14) and the inner tubular layer (16) can be directly bonded through coextrusion.

(57) 要約:

脂肪族ポリアミドからなる本体層 (14) と、本体層 (14) の内側に配されるふっ素樹脂からなる内管層 (16) とを備えた複層構造の燃料用樹脂ホース。脂肪族ポリアミド (脂肪族 PA) 及びふっ素樹脂の一方又は双方を、それぞれ変性脂肪族 PA 及び変性ふっ素樹脂とする。そして、これら両者の特性が、融点 (DSC 法) の差: 60℃以下、及び、曲げ弾性率 (ASTM D 790) の差: 1500MPa 以下である。これにより、本体層 (14) と内管層 (16) とが、共押出しにより直接的に接着することが可能となる。

WO 01/65161 A1



(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

燃料用樹脂ホース

5 技術分野

本発明は、燃料用樹脂ホースに関する。更に詳しくは、耐ガソリン透過性に優れ、生産性も良好な複層構造の燃料用樹脂ホースに関する。

背景技術

燃料用樹脂ホースは、通常、耐燃料性、耐ガソホル性（耐アルコール添加ガソリン性）、更には、耐燃料透過性、耐水分透過性等の複合的特性が要求される。特に近年、米国をはじめとするいくつかの国において、環境保護の見地から燃料透過に対する規制が厳しくなりつつある。将来的には、車両一台当りの燃料透過量を 1 / 4 以下に抑制する必要があるとされている。このため、耐燃料油性に優れ相対的な可撓性に富む
10 ナイロン 11 やナイロン 12 等のポリアミドで形成した単層の燃料用樹脂ホースでは、耐燃料透過性に対応が困難となることが予測される。

このため、図 1 に示す如く、脂肪族ポリアミドからなる本体層 14 と、該本体層 14 の内側に配されるふっ素樹脂からなる内管層 16 とを備えた複層構造の燃料用樹脂ホース 12 が種々提案されている（①特開平
20 8-104807 号、②特開平 8-300524 号、③特開平 10-311461 号、④特許第 2812802 号等）。

しかし、上記各公報で提案されている技術は、内管層のポリアミド成形材料の配合組成が複雑である（①）、内管層押出後、接着性改善処理を必要とする（②）、本体層と内管層との間に接着剤層を介在させる必要
25 がある（④）等の問題点があった。

そして、通常、燃料用樹脂ホースの燃料が流動する内周壁には、静電

気が発生して帯電するため静電気放電（除電）のために、導電性を付与する必要がある。

しかし、上記③の本体層と内管層とを共押出しする技術では、内管層 16 に導電性を付与するには、別の導電性処理が必要であった。すなわち、内管層 16 を導電性材料で形成した場合、十分な接着性を確保することは困難視されていた。

本発明は、上記にかんがみて、耐燃料透過性に優れ、しかも、生産性良好に製造できる燃料用樹脂ホースを提供することを目的とする。

本発明の他の目的は、内管層の別に導電性処理を行なう必要のない燃料用樹脂ホースを提供とすることにある。

また、上記のような内管層 16 をふっ素樹脂で形成した燃料樹脂ホース（ホース本体） 12 に対して、図2に示すごとく、ふっ素ゴム 20 を塗布した金属接続部 22 を圧入した場合、長期間にわたり、十分なシール性を確保し難いことが分かった。特に、金属パイプ 24 の先端金属接続部（ニップル部） 22 がファトリタイプでなく、図例の如く、一箇所か二箇所断面半球状の抜け止め凸部 22 a、22 a を備えた構成の場合、顕著であった。

本発明のさらに他の目的は、内管層がふっ素樹脂製である複層樹脂ホースにおいて、金属接続部に対してシール性を長期間にわたり維持できる複層樹脂ホースの接続構造及び方法を提供することにある。

発明の開示

本発明者らは、上記課題を解決するために、鋭意開発に努力をする過程で、下記構成の燃料用樹脂ホースに想到した。

脂肪族ポリアミドからなる本体層と、該本体層の内側に配されるふっ素樹脂からなる内管層とを備えた複層構造の燃料用樹脂ホースにおいて

前記脂肪族ポリアミド（脂肪族PA）及びふっ素樹脂の一方又は双方が、それぞれ変性脂肪族PA及び変性ふっ素樹脂とされて、且つ、両者の特性が、融点（DSC法）の差：60℃以下、及び、曲げ弾性率（ASTM D 790）の差：1500MPa以下又は500MPa以下である要件を満たすことにより、本体層と内管層とが、共押出しにより直接的に接着されていることを特徴とする。

上記において、変性ふっ素樹脂が、前記脂肪族PA（変性・非変性）が有する官能基と反応して結合するか、又は会合する官能基を導入して変性させたものが、本体層と内管層との間の化学的接着性が確保し易くて望ましい。変性ふっ素樹脂としては、マレイン酸変性及び／又はエポキシ変性させたり、さらには、カーボネート基及び／又はカルボン酸ハライド基を導入したりしたものを好適に使用できる。

さらに変性脂肪族PAとしては、前記ふっ素樹脂（変性・非変性）が有する官能基と反応して結合するか、又は会合する官能基を導入して変性させたものであることが、上記化学的接着性のさらなる増大が期待できて望ましい。変性脂肪族としては、アミノ基（イミノ基を含む）量を増大させたものが好適に使用できる。

変性脂肪族PAが変性ナイロン11及び／又は変性ナイロン12からなる又は主体とするものであり、変性ふっ素樹脂が変性エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体（変性ETFE）からなる又は主体とするものであることが、両層の特性要件を満足させ易く、且つ、燃料透過性も低く抑えることができ望ましい。

内管層は、通常、変性ふっ素樹脂として、導電性フィラーを含有するものとして、又は、内管層の内周壁に導電帯を長手方向に連続して形成させて、それぞれ内管層の内周壁側が表面抵抗率（ASTM D 991） 10^{10} Ω以下の導電性を有するものとするのが、燃料流動による帯電を放電

することが確保できて望ましい。

上記において、導電帯の曲げ弾性率を、本体層の曲げ弾性率よりも内管層の曲げ弾性率に近い値とすることが、燃料用ホースの曲げや、圧入時における、内管層と導電帯の界面にかかる応力を緩和することができ
5 て望ましい。

また、本発明の燃料用樹脂ホースは、本体層と内管層との共押し出しにより製造するに際して、押し出し速度を 5 m/min 以上とすることが望ましい。押し出し速度を早くすることにより、本体層／内管層間の接着強度の増大を期待できる。すなわち、押し出しヘッド内滞留時間が短く
10 なって、結合官能基量の減少率が小さくなるためと推定される。

本発明の複層樹脂ホースの接続構造は、下記構成により上記課題を解決するものである。

内管層がふっ素樹脂で形成された複層樹脂ホースに、ふっ素ゴムの塗膜を備えた金属接続部を圧入させて接続する複層樹脂ホースの接続構造
15 であって、

内管層が極性基を導入して変性させた変性ふっ素樹脂で形成されていることを特徴とする。

前記内管層を形成するふっ素樹脂を、極性基を導入した変性ふっ素樹脂とすることにより、金属接続部表面のふっ素ゴム塗膜との密着性が増
20 大するものと推定される。すなわち、従来においてふっ素ゴム塗膜と P A（ナイロン 11、12 等）とがある程度の密着性／シール性を確保できた理由は、下記の如くであると推定される。

ふっ素ゴムポリマー（FKM）自体、ふっ素樹脂に比して S P 値（溶解性パラメータ：凝集エネルギー密度の平方根）が高い。

25 また、塗膜を形成する成分は、FKM のみで形成されているのではなく、S P 値の高い各種副資材（極性材料）を含み、塗膜の S P 値は F K

M 自体より高くなっていると推定される。例えば、加硫剤（ポリアミン、ポリオール、有機過酸化物等）、加硫助剤（ホスホニウム塩等）、金属酸化物（MgO、CaO等）等は全てSP値の高い極性材料であり、さらには、カーボンブラックは表面にキノン基、ヒドロキノン基等の化学的活性基を含む。なお、SP値は一般的に加成性が成立する。

ちなみに、ふっ素ゴム（FKM）、ふっ素樹脂（PTFE）及びポリアミド（ナイロン8）の各SP値は、文献によればFKM：9.3、PTFE：6.2、ナイロン8：12.7である。ここで前者は、木村著「＜新版＞合成ゴム基礎講座」大成社（昭63-7-25）付表から、後二者は、日本接着協会編「接着ハンドブック（第2版）」（昭55-11-10）p.110 からそれぞれ引用したものである。

PTFEに代表されるふっ素樹脂は、そのままではSP値が上記の如く小さいが、極性基を導入して変性させた変性ふっ素樹脂とすることにより、内管層のSP値がふっ素ゴム塗膜のそれと近似して、内管層とふっ素ゴム塗膜との密着性が増大するものと推定される。

上記構成において、内管層をカーボネート基及び／又はカルボン酸ハライド基（ハロゲン化カルボン酸基）等のカルボニル基含有官能基を導入させた変性ふっ素樹脂で形成することが望ましい。活性水素の導入によりSP値の増大ばかりでなく、ふっ素ゴム塗膜との反応接着（化学的結合）も期待できるためである。

また、ふっ素ゴム塗膜をポリオール加硫系又はアミン加硫系のふっ素ゴム配合物で形成することが望ましい。これらの加硫系に使用する薬剤はいずれも活性水素を有して内管層を形成する変性ふっ素樹脂との間に反応接着（化学的結合）が、より期待できるためである。

そして、本発明の接続構造は、内管層の外側に隣接する本体層を脂肪族PAとした燃料樹脂ホースに適用した場合、金属接続部を介しての燃

料透過を確実に阻止できる効果を奏する。

上記各構成の複層樹脂ホースの接続構造は、下記構成の接続方法により形成することを基本とする。

内管層がふっ素樹脂で形成された複層樹脂ホースに、ふっ素ゴム塗膜を備えた金属接続部を圧入させて接続する複層樹脂ホースの接続方法であって、

内管層を極性基を導入して変性させた変性ふっ素樹脂で形成するとともに、ふっ素ゴム塗膜が半加硫の状態で圧入を行なうことを特徴とする

10 ゴム塗膜が半加硫の状態では金属接續部を樹脂ホースに挿入（圧入）することにより、加硫が経時的に緩進行して、樹脂ホースの熱劣化に伴う緊迫力の低下を補償できて密着性／シール性の低下を阻止できる。

そして、上記構成において、①内管層をカーボネート基及び／又はカルボン酸ハライド基等のカルボニル基含有官能基を導入させた変性ふっ素樹脂で形成すること、及び／又は②塗膜をポリオール加硫系又はアミン加硫系のふっ素ゴム配合物で形成した場合、ふっ素ゴム塗膜が半加硫の状態で金属接続部の圧入をすることと相まって、内管層とゴム塗膜との反応結合（加硫接着）をより確実に行なわせることができる。

20 図面の簡単な説明

図 1 は本発明における燃料用樹脂ホースの一例を示す横断面図である

図 2 は二層構造の燃料用樹脂ホースの接続構造を示す縦断面図である

25 図3は本発明の他の形態を示す燃料用樹脂ホースの斜視図である。

図 4 は本発明のさらに他の形態を示す燃料用樹脂ホースの斜視図であ

る。

図 5 は本発明における燃料用樹脂ホースに蛇腹部を形成した場合の部分拡大断面図である。

図 6 はナイロン 12 におけるアミノ基末端量とふっ素樹脂との接着力との関係を示すグラフ図である。

図 7 は本発明における燃料用樹脂ホースを共押し出しにより製造した場合における、押出し速度と本体層／内管層間の接着強度（接着力）との関係を示すグラフ図である。

10 発明を実施するための最良の形態

A. 以下、本発明の燃料用樹脂ホースについて、図例に基づいて説明をする。

本発明の燃料用樹脂ホース 12 は、脂肪族ポリアミドからなる本体層 14 と、該本体層 14 の内側に配されるふっ素樹脂からなる内管層 16 とを備えた複層構造を基本とする。

図例では、本体層 14 と内管層 16 との二層構成であるが、当該燃料用樹脂ホース 12 の外側に、プロテクタ層等の各種の機能層を備えた、3～6 層の複層構成であっても勿論よい。また、燃料用樹脂ホース 12 は、図 5 に示す如く、共押し出後、ブロー成形により蛇腹部 B を形成して撓み性等を向上させることもできる。

ここで、燃料とは、ガソリン、アルコール添加ガソリン（ガソホール）、軽油、LPG 等の各種車両用燃料を含むものである。

本発明の燃料用樹脂ホース 12 は、後述の実施例で示す如く、ガソリン、アルコール添加ガソリン等の燃料透過に対して好適なものである。

25 本体層 14 として脂肪族 PA を使用する理由としては、脂肪族 PA が汎用樹脂であり、かつ、耐燃料性や耐ガソホール性に優れているためで

ある。

脂肪族 P A としては、ラクタム重合体、ジアミン—ジカルボン酸縮合体、アミノ酸重合体、及びそれらの共重合体やブレンド体が使用され得る。具体的には、ナイロン 6、ナイロン 6 6、ナイロン 6 1 0、ナイロン 6 1 2、ナイロン 1 1、ナイロン 1 2 等を挙げることができる。これらの内で、ナイロン 1 1 及び／又はナイロン 1 2 を主体とすることが望ましい。ナイロン 1 1 及び／又はナイロン 1 2 は、汎用のナイロン 6 又はナイロン 6 6 に比して、柔軟性に富み（曲げ弾性率で約半分以下）、且つ、燃料透過率が低く（透過率で約 1 / 4 以下）、これらの特性が要求される燃料用樹脂ホースに多用されているためである。

ちなみに、各ナイロンの曲げ弾性率は、ナイロン 6 : 2.8×10^3 MPa、ナイロン 6 6 : 2.8×10^3 MPa、ナイロン 1 1 : 1.2×10^3 MPa、ナイロン 1 2 : 1.1×10^3 MPa であり、また、吸水率（飽和湿度）は、ナイロン 6 : 9.5 wt%、ナイロン 6 6 : 8.5 wt%、ナイロン 1 1 : 1.9 wt%、ナイロン 1 2 : 1.5 wt% である（三田達監訳「MARUZEN 高分子大辞典」（平 6 - 9 - 2 0）丸善、p 9 8 7 表 1 参照）。

また、内管層 1 6 としてふっ素樹脂を使用するのは、脂肪族 P A に比して耐燃料性、耐燃料透過性等の諸特性においてはるかに優れているためである。

また、ふっ素樹脂としては、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリビニリデンフルオライド（PVDF）、ポリクロロトリフルオロエチレン（CTFE）、エチレン—テトラフルオロエチレン共重合体（ETFE）、エチレン—ポリクロロトリフルオロエチレン共重合体（ECTFE）、ヘキサフルオロプロピレン—テトラフルオロエチレン共重合体（FEP）テトラフルオロエチレン—パーフルオロアルキルビニル

エーテル共重合体（PFA）等の共重合体や、各種グラフト重合体及びブレンド体を使用できる。これらのうちでETFEが望ましい。他のPTFE等の単独重合体に比して、融点が低く、成形性に富み、耐衝撃性（アイゾット衝撃値）や引張強度等の機械的特性も優れているためである。ちなみに、各ふっ素樹脂の融点（DSC法）は、PTFE：327℃、ETFE：270℃であり、衝撃強さ（ASTM D 256A）は、PTFE：160J/m、ETFE：破壊せずであり、また、曲げ弾性率（ASTM D 790）は、PTFE：549MPa、ETFE：137.3MPaである。さらにはETFEは、エチレンを共重合させるときに、同時に官能基を有するビニル化合物を共重合させることができ、後述のポリマー変性が容易となって望ましい。

なお、上記脂肪族PA及びふっ素樹脂には、適宜、各種特性付与剤、添加剤等を添加可能である。例えば、強化剤、充填剤、顔料等である。

本発明の燃料用樹脂ホースは、上記構成において、脂肪族ポリアミド（脂肪族PA）及びふっ素樹脂の一方又は双方が、それぞれ変性脂肪族PA及び変性ふっ素樹脂とされて、且つ、両者の特性が、融点（DSC法）の差：約60℃以下（望ましくは約40℃以下、さらに望ましくは約20℃以下）、及び、曲げ弾性率（ASTM D 790）の差：約1500MPa以下又は約500MPa以下である要件を満たすことにより、前記本体層14と内管層16とが、共押出しにより直接的に接着されている。なお、ふっ素樹脂は変性することにより、結晶性が阻害されて、融点が低下する。

融点の差が大き過ぎると、本体層と内管層との共押出しが困難となるとともに、両者の間に十分な接着強度を確保し難くなり、さらには、成形時の層厚のバラツキが生じ易い。一方、曲げ弾性率の差が大き過ぎても、屈曲疲労時に本体層と内管層との間に、十分な接着強度（例えば、

剥離接着強さ（JIS K 6854に準ずる）30 N/cm以上；以下同じ）を確保し難くなる。接着強度確保のためには、上記本体層と内管層における各反応性官能基を増大させればよいが、本来の樹脂特性（柔軟性及び耐燃料透過性等）を阻害するおそれがある。なお、燃料樹脂ホースに
5 特に柔軟性が要求される場合には、本体層14と内管層16との間の曲げ弾性率（ASTM D 790）の差が小さい方が望ましく、例えば、約500 MPa以下、望ましくは、約300 MPa以下、さらに望ましくは約200 MPa以下とする。

また、上記脂肪族ポリアミド及び変性ふっ素樹脂の組み合わせとして
10 は、例えば、変性ふっ素樹脂（マレイン酸変性）として、①融点：210℃、②曲げ弾性率：900 MPaのものを使用した場合、ナイロン12（融点：175℃、曲げ弾性率：700 MPa）やナイロン11（融点：180℃、曲げ弾性率：500 MPa）を組み合わせることができる。なお、ナイロン11、ナイロン12の各物性値は、可塑剤入りの値
15 である。

ここで変性ふっ素樹脂とは、上記各ふっ素樹脂（ポリマー）の合成時に官能基を含む又は多官能のコモノマー（通常、ビニル化合物）を共重合させたもの、あるいは、グラフト共重合、さらには、微量の置換反応等により、ポリマーの主鎖若しくは側鎖自体に、変性脂肪族ポリアミド
20 が有する官能基と反応して結合するか、又は会合（水素結合）する官能基を導入して、ふっ素樹脂本来の特性を阻害しない範囲で変性したものをいう。ここで、変性脂肪族ポリアミドが有する官能基としては、アミノ基（イミノ基）、メルカプト基、メチロール基、イソシアネート基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、ハロゲン基、酸無水物、アルデヒド
25 基、エポキシ基等を挙げることができる。このうち、特にアミノ基（イミノ基）が望ましい。該アミノ基（イミノ基）は脂肪族ポリアミド自体

が本来有し且つ脂肪族ポリアミドへの変性導入が容易なためである。

そして、アミノ基量の増大により、ふっ素樹脂との接着力が増大することを、本発明者らは確認している。その傾向は図 6 に示すごとくである。

- 5 上記アミノ基（イミノ基）との反応性を有する官能基としては、カーボネート基、カルボン酸ハライド基、カルボキシル基、酸無水物、エポキシ基、ヒドロキシル基、クロロメチル基、イソシアネート基、アミノ基、アルデヒド基を挙げることができる。これらの内で、官能基の導入のし易さ、及び、適度なアミノ基との反応性を見地から、変性ふっ素樹脂としては、マレイン酸（無水マレイン酸；酸無水物）変性及び／又は
10 エポキシ変性したものや、カーボネート基及び／又はカルボン酸ハライド基を導入したものを好適に使用できる。

- ここで、カーボネート基とは、示性式 $-OC(=O)O-$ で示されるものであり、具体的には、 $-OC(=O)OR$ 基 [R は水素原子、有機基（例えば、 $C1 \sim C20$ アルキル基、エーテル結合を有する $C2 \sim C20$ アルキル基など）または周期表 I、II、VII 族元素である。
15] の構造のものである。カーボネート基の具体例としては、 $-OC(=O)OCH_3$ 、 $-OC(=O)OC_3H_7$ 、 $-OC(=O)OC_8H_{17}$ 、 $-OC(=O)OCH_2CH_2OCH_2CH_3$ 等を挙げることができる
20 。

また、カルボン酸ハライド基とは、示性式 $-COY$ [Y はハロゲン元素] で示されるもので、具体的には、 $-COF$ 、 $-COCl$ 等を挙げることができる。

- また、変性脂肪族 PA とは、上記各脂肪族 PA（ポリマー）の合成時
25 に官能基を含む又は多官能のコモノマーを微量共重合させて変性したもの、あるいはグラフト共重合、さらには、置換反応等により、ポリマー

の主鎖若しくは側鎖自体に、上記変性ふっ素樹脂の有する官能基と反応して結合するか、又は会合（水素結合）する官能基を導入したものをいう。官能基は、ポリマー主鎖の末端に導入されていることが望ましく、当該官能基としては、上記の如く、アミノ基（イミノ基）であることが望ましい。当該炭素数の小さい（例えばC 6以下の） ω -ラクタムや ω -アミノ酸、ジアミン、トリアミン等によりアミノ基を容易に増大させることができる。

変性脂肪族PAとしては、他の前記ふっ素樹脂で例示した官能基を導入したものでもよい。例えば、ヒドロキシルアミン、トリカルボン酸、ヒドロキシルカルボン酸、エピクロロヒドリン等を共重合させることにより官能基（ヒドロキシル基、カルボキシル基、エポキシ基等）の導入が期待できる。

上記以外に変性脂肪族PAと変性ふっ素樹脂の官能基が結合する可能性を有する組み合わせが種々考えられる。それらの組み合わせを上記したものも含めて表1に示す。

【表1】

| | | | | | | | | | |
|----|----------|----|---|---|---|---|---|---|---|
| 樹脂 | エポキシ基 | ○ | | ○ | | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | アルデヒド基 | | | ○ | | | ○ | ○ | ○ |
| | 酸無水物 | | ○ | ○ | | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | ハロゲン基 | | | ○ | | | ○ | ○ | ○ |
| | ヒドロキシル基 | ○ | ○ | ○ | | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | カルボキシル基 | | ○ | ○ | | | ○ | ○ | ○ |
| | イソシアネート基 | ○ | ○ | ○ | | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | イミノ基 | | ○ | | ○ | | | | |
| | メチロール基 | ○ | ○ | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | メルカプト基 | | ○ | ○ | | ○ | | | |
| 樹脂 | アミノ基 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 酸無水物 | | | | | | | | |
| | エポキシ基 | | | | | | | | |
| | ヒドロキシル基 | | | | | | | | |
| | クロロメチル基 | | | | | | | | |
| | イソシアネート基 | | | | | | | | |
| 樹脂 | | 樹脂 | | | | | | | |
| 樹脂 | | 樹脂 | | | | | | | |
| 樹脂 | | 樹脂 | | | | | | | |
| 樹脂 | | 樹脂 | | | | | | | |
| 樹脂 | | 樹脂 | | | | | | | |
| 樹脂 | | 樹脂 | | | | | | | |

- そして、本燃料樹脂ホースは、本体層 14 と内管層 16 との共押し出しにより製造するに際して、接着性を見地からは、押し出し安定性（断面寸法、表面肌）を阻害しない範囲で、押し出し速度を可及的に増大させることが望ましい。本発明のごとく、本体層及び／又は内管層を形成する樹脂材料が官能基導入樹脂であるため、押し出しヘッドにおける滞留時間が長くなると、官能基が離脱して、接着性を阻害するものと推定される。（後述試験例の図 7 参照）。

- なお、接着強度確保のためには、上記本体層と内管層における各反応性官能基を増大させればよいが、本来の樹脂特性（柔軟性及び耐燃料透

過性等)を阻害するおそれがある。

また、本燃料用樹脂ホースの仕様は、二層構造において、全体外径：
6～10mmとしたとき、本体層：変性ナイロン12、内管層：変性ET
FEとしたとき、全体肉厚：0.8～1.2mm、本体層：0.6～1mm
5、内管層0.2～0.4mmとする。内管層が薄過ぎでは、耐燃料透過性
の大幅な向上が期待できず、厚すぎるとホース（チューブ）全体の剛性
が高くなり易く燃料チューブの撓み性を確保し難くなる。

そして、燃料用樹脂ホースは、通常、帯電の除電（静電気放電）のため
に、内管層16の内周壁側16aが表面抵抗率 $10^{10}\Omega$ 以下の導電
10性を有するものとする。この表面抵抗率は、接地したとき物体に帯電性
が発生しない値とされており、通常、体積抵抗率 $10^{10}\Omega\cdot\text{cm}$ 以下の
材料で達成される。

導電性付与の態様としては、例えば、変性ふっ素樹脂として、体積抵
抗率が $10^{10}\Omega\cdot\text{cm}$ 以下となるように導電性フィラーを含有させたも
15のを使用する態様がある。

導電性フィラーとしては、カーボンブラック、グラファイト、ステン
レス、さらには、他のAu、Ag、Cu、Ni、Pd、Si等各種高電
導性金属材料、又はこれら金属材料の金属酸化物、等が挙げられる。

この態様は、二層だけで、内管層16の内周壁側16aに除電可能な
20導電性を有する燃料用樹脂ホースを得ることができ、生産性良好に燃料
樹脂ホースを製造することができる。

また、導電性付与の別の態様として、図3に示す如く、内管層16の
内壁16a側に接して、あるいは図4に示す如く、内管層16の内壁1
6a側に埋設して導電帯18を長手方向に連続して形成する態様がある
25。図例では、材料節約の見地からストライプ状であるが、1本の帯状に
設けてもよい。

上記導電帯 18 を形成する材料としては、上記内管層 16 と共押出し可能で熱融着可能なふっ素樹脂、例えば、変性 E T F E で内管層 16 を形成した場合、E T F E に上記導電性フィラーを含有させたものを使用することができる。他の態様として、生産性は低下するが、導電性塗料
5 を上記二層構成の燃料樹脂ホースの少なくとも内周壁側をディッピング塗布することにより形成することも可能である。

なお、導電帯 18 を形成する材料は、内管層 16 と共押出し可能ないし接着性を有すれば、導電性フィラーを含有せず、樹脂自体に導電性を有する導電性樹脂も使用できる。導電性樹脂としては、直鎖状共役型高
10 分子、面状共役型高分子、電荷移動錯体型高分子、ラジカルイオン型高分子、その他金属錯体を含む高分子等、種々のものの使用が期待できる。例えば、導電 E T F E や導電ナイロン等である。

このときに導電帯 18 の層厚は、導電性が付与可能な限り、可及的に薄肉であることが、材料節約の見地から望ましい。

15 また、導電帯 18 の曲げ弾性率は、本体層 14 の曲げ弾性率よりも内管層 16 の曲げ弾性率に近い値とすることが、燃料用ホース 12 の曲げや、圧入時における、内管層 16 と導電帯 18 の界面にかかる応力を緩和することができて望ましい。

本発明の燃料用樹脂ホースは、上記の如く、脂肪族ポリアミドからなる本体層と、該本体層の内側に配されるふっ素樹脂からなる内管層とを
20 備えた複層構造の燃料用樹脂ホースにおいて、脂肪族ポリアミド（脂肪族 P A）及びふっ素樹脂の一方又は双方が、それぞれ変性脂肪族 P A 及び変性ふっ素樹脂とされて、且つ、両者の特性が、融点（D S C 法）の差：60℃以下、及び、曲げ弾性率（ASTM D 790）の差：1500 M
25 P a 以下又は 500 M P a 以下である要件を満たすことにより、本体層と内管層とが、共押出しにより直接的に接着されている構成であるので

、耐燃料透過性に優れ、しかも、生産性良好に製造できる。

さらに、内管層を、導電性を有する材料で形成すれば、除電可能な燃料用樹脂ホースを、内管層とは別に導電性処理を行なう必要なく製造可能となる。

- 5 B. つぎに、燃料用樹脂ホース接続構造の実施形態について説明をする。

本発明における接続構造は、燃料用樹脂ホース（複層樹脂ホース）をふっ素ゴム塗膜を備えた金属接続部に圧入して接続する接続構造である。

- 10 ここで、金属パイプ 2 4 は、図例では、断面半球状の抜止め凸部 2 2 a、2 2 a を備えたものである。金属パイプ 2 4 の材質は、鉄、アルミニウム、銅、及びそれらの合金等任意である。燃料配管の場合は、通常、鉄合金（スチール：鋼）の範疇に含まれる耐食性に優れたステンレス鋼（オーステナイト系）とする。

- 15 そして、抜止め凸部 2 2 a、2 2 a は、金属継手等の場合は、鋳造や鍛造品を切削して形成するが、金属配管（燃料配管）の先端にパイプの一部とし形成する場合は、バルジ加工により形成する。このときの膨出量は、例えば、パイプ径 8 mm のとき、膨出最大径 8.5 ～ 9.5 mm とする。

- 20 ふっ素ゴム塗膜 2 0 は、ふっ素ゴムポリマー（FKM）に各種添加剤を配合したゴム配合物を溶剤に溶かした溶液型又は FKM を水中に乳化分散させたラテックス（エマルション）型の塗料で形成する。溶液型のほうが、均一塗膜を形成し易く（浸漬塗布の溶剤により粘度調整により膜厚の調整が容易にできる。）且つ後述の加熱処理に際して分散媒（溶剤）を迅速に揮発させることができ、塗膜固化処理が迅速にできる。
- 25 ラテックス型では、分散粒子の大きさに塗布膜厚が依存する。また、塗

布方法は、浸漬、スプレー、刷毛塗り等任意である。浸漬塗布が均一な膜厚を得易い。

ここで、FKMとしては、ふっ化ビニリデン系（230℃、-17℃）、フルオロシリコン系（185℃、-67℃）、テトラフルオロエチレン-プロピレン系（230℃、-0℃）、フルオロフォスファゼン系（175℃、-68℃）、テトラフルオロエチレン-パーフルオロビニルエーテル系（250℃、0℃）等とくに限定されない。ここで、各括弧内は、（耐熱性（空气中連続使用温度）、耐寒性（TR-10））を、（社）日本ゴム協会東海支部編「新ゴム技術のABC」表2・13（p. 49）から引用したものである。なお、「TR-10」については、JIS K 6261の「低温弾性回復試験」の項を参照されたい。

これらのうちで、燃料樹脂ホースに適用する場合、ふっ化ビニリデン系のものが、上記括弧内で示す如く、耐熱性及び耐寒性のバランスが採れているため好適である。ふっ化ビニリデン系には、ふっ化ビニリデン-六ふっ化プロピレン二元共重合体系と、ふっ化ビニリデン-六ふっ化プロピレン三元共重合体系とがあり、後者の方が耐熱性、耐油性、耐薬品性に優れているが、前者に比して高価である。（同参照）

ここで、ふっ素ゴム塗膜16を形成するゴム配合物は、過酸化物加硫系、アミン加硫系、ポリオール加硫系、等任意であるが、アミン・ポリオール加硫系等の活性水素を有する加硫剤を含有するものを使用すると、後述の内管層16を形成する変性ふっ素樹脂との反応接着（化学的結合）が期待できる。

例えば、ポリオール加硫系のFKM塗料は、下記配合処方組成物を有機溶剤（メチルエチルケトン：MEK）に溶解させて調製する。このときの塗料粘度は70～100cPs（B型粘度計No. 2ローター1000rpm）とする。

F K M 塗料配合処方

F K M マスターバッチ * 1 0 0 部

(ふっ化ビニリデン-六ふっ化プロピレン二元系)

M T ブラック 1 3 部

5 酸化マグネシウム (M g O) 3 部

水酸化カルシウム (C a (O H) ₂) 0 . 1 ~ 3 部

* 予めポリオール系加硫剤及び加硫助剤を混練させたもの。

このとき、ふっ素ゴム塗膜の膜厚 (乾燥) は、通常、1 0 ~ 1 0 0 μ m、望ましくは、2 0 ~ 5 0 μ m とする。薄すぎると塗膜の作用 (主として金属接続部 / 内管層間の緩衝作用及び隙間発生補償作用) を奏し難く、厚すぎると塗膜の作用のそれ以上の増大が期待できない (作用飽和状態) とともに、金属接続部の樹脂ホースへの圧入が困難となる。

なお、ふっ素ゴム塗膜 2 0 と金属接続部 2 2 間には、通常、直接的には十分な密着性 (接着性) を得難い。このため、ふっ素ゴム塗料を塗布する前処理としてプライマー塗布を行なうことが望ましい。当該プライマーとしては、シランカップリング剤 (例えば「ケムロック 6 0 7」: L O R D 社製) を好適に使用できる。このプライマーの塗膜厚は、ふっ素ゴム塗膜と金属接続部間に接着力が確保できる限り、可及的に薄い方が、ふっ素ゴム塗膜 2 0 の膜厚自由度が増大する。プライマーの塗布方法も、ふっ素ゴム塗膜の場合と同様、浸漬、スプレー、刷毛塗り等任意である。

上記ふっ素ゴム塗料を塗布して形成したふっ素ゴム塗膜は、加硫させてもよいが、半加硫とした状態で金属接続部を後述の樹脂ホースに圧入する。

25 ここで半加硫とは、金属接続部を樹脂ホースに圧入する際における圧入作業性、及び圧入後のシール性に問題が発生しない範囲で、可及的に

未加硫な状態をいいう。たとえば、キュアメータにおける加硫曲線で $T_{40} \sim T_{70}$ 、望ましくは $T_{50} \sim T_{60}$ の範囲とする。

半加硫とすることにより、後述の複層樹脂ホースにおける変性ふっ素樹脂層との反応接着（化学的結合）が期待できるとともに、使用中の間
5 欠的に加熱雰囲気さらされることにより経時的に緩やかに加硫が進行して、樹脂ホースの熱劣化に伴う緊迫力の低下を補償できて密着性／シール性の低下を阻止できる。

ここで、加熱処理（半加硫処理）の条件は、例えば、 $30 \sim 60^{\circ}\text{C} \times 90 \sim 30 \text{ min}$ 、望ましくは $40^{\circ}\text{C} \times 60 \text{ min}$ とする。加熱温度が高
10 過ぎると、FKMを半加硫状態で進行を止めることができず、また、プライマーを塗布した場合において、プライマーに必要な熱量を供給し難い。逆に、加熱温度が低過ぎると、半加硫に到達するのに時間がかかり過ぎる（接続構造の生産性を低下させる）。

本実施形態の接続構造における燃料樹脂ホース12は、通常、前述のよ
15 うな、脂肪族PA等からなる本体層14と、該本体層14の内側に配されるふっ素樹脂からなる内管層16とを備えた複層構造である。

図例では、本体層14と内管層16との二層構成であるが、当該燃料用樹脂ホース12の外側に、又は、本体層14と内管層16との間に、バリア層、接着剤層、さらには、プロテクタ層等の各種の機能層を備え
20 た、3～6層の複層構成であっても勿論よい。また、図5に示すごとく、燃料用樹脂ホース12Aは、共押出後、ブロー成形により蛇腹部Bを形成して撓み性等を向上させることもできる。

さらに、上記構成の接続方法において、内管層16が導電性処理の有無に関係なく、内管層16に対して、すなわち燃料樹脂ホース12の内面
25 に対してコロナ放電処理又はプラズマ放電処理を行なった後、金属接続部22の圧入を行なえば、ふっ素ゴム塗膜26と内管層16との間に密

着力の増大が期待できる。

ここで、コロナ放電処理の方がプラズマ放電処理に比して、簡単な装置で済む。コロナ放電処理は、例えば、下記如くに行なう。

複層樹脂ホース端部を拡管（フレア加工）して、減圧雰囲気下で電極
5 に近づけて行なう。このときの条件は、出力：800W、電極間電圧：
12kV、電極／ホース端部間距離：20mm、放電時間：0.5～20
秒とする。

【試験例】

図1に示す仕様：外径8mm、肉厚1mm（本体層0.8mm、内管層0.
10 2mm）の樹脂ホース12において、本体層14及び内管層16をそれぞれ
実施例1：下記ナイロン12①／変性ETFE①及び実施例2：下記
ナイロン12②／変性ETFE②、比較例2：ナイロン12①／非変性
ETFEの組み合わせで、共押出し（押出温度：280℃（ヘッド）、
押出し速度10m/min）をして実施例1・2、比較例2の燃料用樹脂
15 ホース12を調製した。

実施例1・2のホースの本体層と内管層との間の剥離強度（JIS K 6
718）は実施例1：20N/cm以上、実施例2：40N/cm以上をそれ
ぞれ示し良好な層間接着性を示した。

なお、押出し速度を1/2、1/4としたときの両層間の接着強度を
20 2点つつ上記と同様にして測定した結果を図7に示す。それらの結果か
ら、押出し速度が高いほうが安定した接着性が得られることが分かる。

また、比較例1としてナイロン12のみからなる肉厚1mmの樹脂ホー
スも調製した。

変性ナイロン12①（アミノ末端基量：1.64個／1000モノマー単位
25 、可塑剤：BSBA 5%）…融点：175℃、曲げ弾性率：700
MPa

同②（アミノ末端基量：2.26個／1000モノマー単位、可塑剤：B S
B A 5 %）・・・融点：170℃、曲げ弾性率：400MPa

変性E T F E（マレイン酸変性）①

・・・融点：210℃、曲げ弾性率：900MPa

5 変性E T F E（カーボネート変性）②

・・・融点：200℃、曲げ弾性率：1400MPa

非変性E T F E③

・・・融点：220℃、曲げ弾性率：600MPa

上記実施例1・2及び比較例1について、燃料透過性をS H E D法に
10 より

測定したところ、下記の如くであり、特に、耐ガソホル透過性に優れ
ていることが分かる。

耐ガソリン透過性・・・

実施例1：0.001 g/(m・day)、実施例2：0.001g/(m・day)

15 比較例1：0.008 g/(m・day)

耐ガソホル透過性（ガソリン＋エタノール10vol%）

実施例1：0.004 g/(m・day)、実施例2：0.004g/(m・day)

比較例1：0.139 g/(m・day)

次に、外径6.5mm、肉厚0.8mm（膨出部外径7mm）の金属接続部
20 22に前述のふっ素ゴム塗料を塗布して40℃×60minの条件で加
熱処理をして半加硫のゴム塗膜（膜厚：約30μm）20を形成してゴ
ム塗膜付き金属接続部22を備えた金属パイプ24を調製した（図2参
照）。

そして、この各金属接続部を上記各実施例1・2及び比較例2の各樹
25 脂ホースに圧入して室温一日放置後、130℃×96hの空気加熱試験
負荷後、燃料ホース耐圧試験機（自社製）を用いて耐圧試験を、

昇圧パターン：0.49 MPa 段階昇圧、雰囲気温度：23℃、

使用媒体：ガソリン（自動車ガソリン2号）

の条件で行ない、圧入部漏れの発生圧で判定した。

それらの結果は、実施例1：6.5 MPa、実施例2：6.5 MPa
5、比較例2：2.45 MPaであり、実施例1・2は格段に比較例2に
比してシール性が増大していることが分かる。

請 求 の 範 囲

1. 脂肪族ポリアミドからなる本体層と、該本体層の内側に配される
ふっ素樹脂からなる内管層とを備えた複層構造の燃料用樹脂ホースにお
5 いて、
- 前記脂肪族ポリアミド（脂肪族 P A）及びふっ素樹脂の一方又は双方
が、それぞれ変性脂肪族 P A 及び変性ふっ素樹脂とされて、且つ、両者
の特性が、融点（D S C 法）の差：60℃以下、及び、曲げ弾性率（AS
TM D 790）の差：1500MPa 以下である要件を満たすことにより
10 、前記本体層と内管層とが、共押出しにより直接的に接着されているこ
とを特徴とする燃料用樹脂ホース。
2. 前記変性ふっ素樹脂が、前記変性脂肪族 P A が有する官能基と反
応して結合するか、又は会合する官能基を導入して変性させたものであ
ることを特徴とする請求項 1 記載の燃料用樹脂ホース。
- 15 3. 前記変性ふっ素樹脂が、マレイン酸変性及び／又はエポキシ変性
させたものであることを特徴とする請求項 2 記載の燃料用樹脂ホース。
4. 前記変性脂肪族 P A が、前記ふっ素樹脂が有する官能基と反応し
て結合するか、又は会合する官能基を導入して変性させたものであるこ
とを特徴とする請求項 2 又は 3 記載の燃料用樹脂ホース。
- 20 5. 前記変性脂肪族 P A が、アミノ基（イミノ基を含む）を増大させ
たものであることを特徴とする請求項 4 記載の燃料用樹脂ホース。
6. 前記変性脂肪族 P A が変性ナイロン 11 及び／又は変性ナイロン
12 からなる又は主体とするものであり、前記変性ふっ素樹脂が変性エ
チレン-テトラフルオロエチレン共重合体（変性 E T F E）からなる又
25 は主体とするものであることを特徴とする請求項 1、2、3、4 又は 5
記載の燃料用樹脂ホース。

請 求 の 範 囲

1. 脂肪族ポリアミドからなる本体層と、該本体層の内側に配される
ふっ素樹脂からなる内管層とを備えた複層構造の燃料用樹脂ホースにお
5 いて、
- 前記脂肪族ポリアミド（脂肪族 P A）及びふっ素樹脂の一方又は双方
が、それぞれ変性脂肪族 P A 及び変性ふっ素樹脂とされて、且つ、両者
の特性が、融点（D S C 法）の差：60℃以下、及び、曲げ弾性率（AS
TM D 790）の差：1500MPa 以下である要件を満たすことにより
10 、前記本体層と内管層とが、共押出しにより直接的に接着されているこ
とを特徴とする燃料用樹脂ホース。
2. 前記変性ふっ素樹脂が、前記変性脂肪族 P A が有する官能基と反
応して結合するか、又は会合する官能基を導入して変性させたものであ
ることを特徴とする請求項 1 記載の燃料用樹脂ホース。
- 15 3. 前記変性ふっ素樹脂が、マレイン酸変性及び／又はエポキシ変性
させたものであることを特徴とする請求項 2 記載の燃料用樹脂ホース。
4. 前記変性脂肪族 P A が、前記ふっ素樹脂が有する官能基と反応し
て結合するか、又は会合する官能基を導入して変性させたものであるこ
とを特徴とする請求項 2 又は 3 記載の燃料用樹脂ホース。
- 20 5. 前記変性脂肪族 P A が、アミノ基（イミノ基を含む）を増大させ
たものであることを特徴とする請求項 4 記載の燃料用樹脂ホース。
6. 前記変性脂肪族 P A が変性ナイロン 11 及び／又は変性ナイロン
12 からなる又は主体とするものであり、前記変性ふっ素樹脂が変性エ
チレン-テトラフルオロエチレン共重合体（変性 E T F E）からなる又
25 は主体とするものであることを特徴とする請求項 1、2、3、4 又は 5
記載の燃料用樹脂ホース。

7. 脂肪族ポリアミドからなる本体層と、該本体層の内側に配されるふっ素樹脂からなる内管層とを備えた複層構造の燃料用樹脂ホースにおいて、

前記脂肪族ポリアミド（脂肪族PA）がアミノ基増量タイプの変性ナイロン12であると共に、前記ふっ素樹脂がカーボネート基及び／又はカルボン酸ハライド基変性体であり、さらに、

両者の特性が、融点（DSC法）の差：60℃以下、及び、曲げ弾性率（ASTM D 790）の差：500MPa超1500MPa以下である要件を満たすことにより、前記本体層と内管層とが、共押出しにより直接的に接着されていることを特徴とする燃料用樹脂ホース。

8. 請求項7記載の燃料用樹脂ホースを製造する方法であって、前記共押出しの速度を5m/min以上とすることを特徴とする燃料用樹脂ホースの製造方法。

9. 前記変性脂肪族PAが変性ナイロン12であり、前記変性ふっ素樹脂が導電性フィラーを含有して、内管層の内周壁側が体積抵抗率（ASTM D 257） $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下又は表面抵抗率（ASTM D 991） $10^{10} \Omega$ 以下の導電性を有していることを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6又は7記載の燃料用樹脂ホース。

10. 前記内管層の内周壁に導電帯が長手方向に連続して形成されて、内管層の内周壁側が、体積抵抗率 $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下又は表面抵抗率 $10^{10} \Omega$ 以下の導電性を有することを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6又は7記載の燃料用樹脂ホース。

11. 前記導電帯の曲げ弾性率が、本体層の曲げ弾性率よりも内管層の曲げ弾性率に近い値であることを特徴とする請求項10記載の燃料用樹脂ホース。

12. 燃料用樹脂ホースが蛇腹部を有することを特徴とする請求項1

、 2、 3、 4、 5、 6 又は 7 記載の燃料用樹脂ホース。

1 3. 内管層がふっ素樹脂で形成された複層樹脂ホースに、ふっ素ゴム塗膜を備えた金属接続部を圧入させて接続する複層樹脂ホースの接続構造であって、

5 前記内管層が極性基を導入して変性させた変性ふっ素樹脂で形成されていることを特徴とする複層樹脂ホースの接続構造。

1 4. 前記内管層がカーボネート基及びカルボン酸ハライド基の群から選択される 1 種又は 2 種以上のカルボニル基含有官能基を導入させた変性ふっ素樹脂で形成されていることを特徴とする請求項 1 3 記載の複
10 層樹脂ホースの接続構造。

1 5. 前記ふっ素ゴム塗膜がポリオール加硫系又はアミン加硫系のゴム配合物で形成されていることを特徴とする請求項 1 4 記載の複層樹脂ホースの接続構造。

1 6. 前記複層樹脂ホースが、前記内管層の外側に隣接する本体層が
15 脂肪族ポリアミドとした燃料樹脂ホースであることを特徴とする請求項 1 3、 1 4 又は 1 5 記載の複層樹脂ホースの接続構造。

1 7. 内管層がふっ素樹脂で形成された複層樹脂ホースに、ふっ素ゴム塗膜を備えた金属接続部を圧入させて接続する複層樹脂ホースの接続方法であって、

20 前記内管層が極性基を導入して変性させた変性ふっ素樹脂で形成されているとともに、前記ふっ素ゴム塗膜が半加硫の状態の前記金属接続部の圧入を行なうことを特徴とする複層樹脂ホースの接続方法。

1 8. 前記内管層がカーボネート基及びカルボン酸ハライド基の群から選択される 1 種又は 2 種以上のカルボニル基含有官能基を導入させた
25 変性ふっ素樹脂で形成されていることを特徴とする請求項 1 7 記載の複層樹脂ホースの接続方法。

19. 前記ふっ素ゴム塗膜がポリオール加硫系又はアミン加硫系のふっ素ゴム配合物で形成されていることを特徴とする請求項18記載の複層樹脂ホースの接続方法。

20. 前記複層樹脂ホースの内面に対してコロナ放電処理又はプラズマ放電処理を行なった後、金属ホースの圧入を行なうことを特徴とする請求項17、18又は19記載の複層樹脂ホースの接続方法。

21. 前記複層樹脂ホースが、内管層の外側に隣接する本体層を脂肪族ポリアミドで形成した燃料樹脂ホースであることを特徴とする請求項20記載の複層樹脂ホースの接続方法。

22. 前記複層樹脂ホースが、内管層の外側に隣接する本体層を脂肪族ポリアミドで形成した燃料樹脂ホースであることを特徴とする請求項17記載の複層樹脂ホースの接続方法

23. 脂肪族ポリアミドからなる本体層と、該本体層の内側に配されるふっ素樹脂からなる内管層とを備えた複層構造の燃料用樹脂ホースにおいて、

前記脂肪族ポリアミド（脂肪族PA）及びふっ素樹脂の一方又は双方が、それぞれ変性脂肪族PA及び変性ふっ素樹脂とされて、且つ、両者の特性が、融点（DSC法）の差：60℃以下、及び、曲げ弾性率（ASTM D 790）の差：500MPa以下である要件を満たすことにより、前記本体層と内管層とが、共押出しにより直接的に接着されていることを特徴とする燃料用樹脂ホース。

1/4

図 1

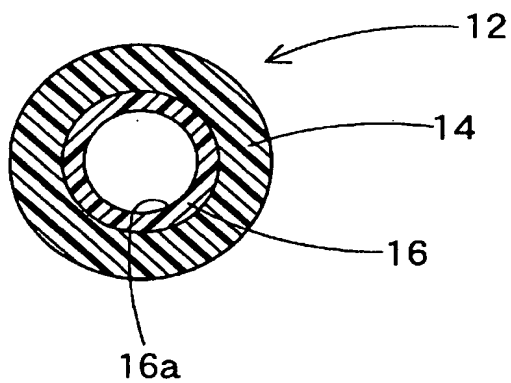
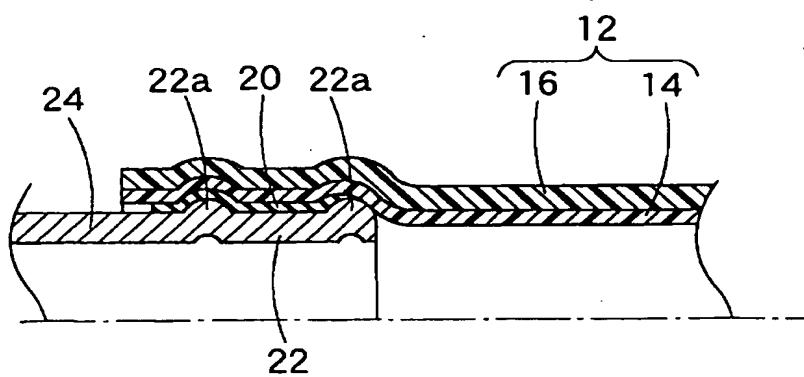


図 2



2/4

図 3

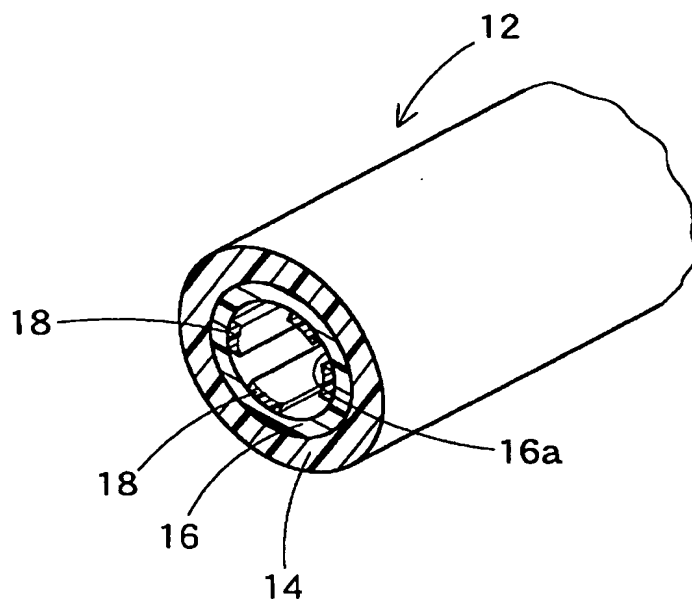
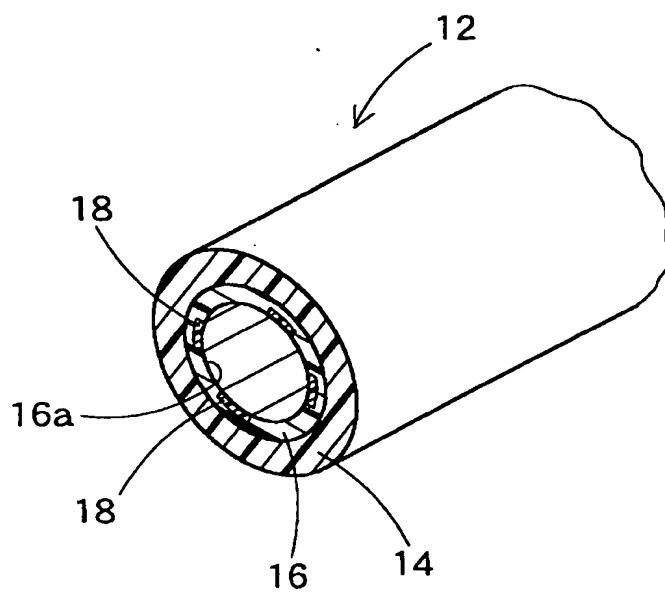
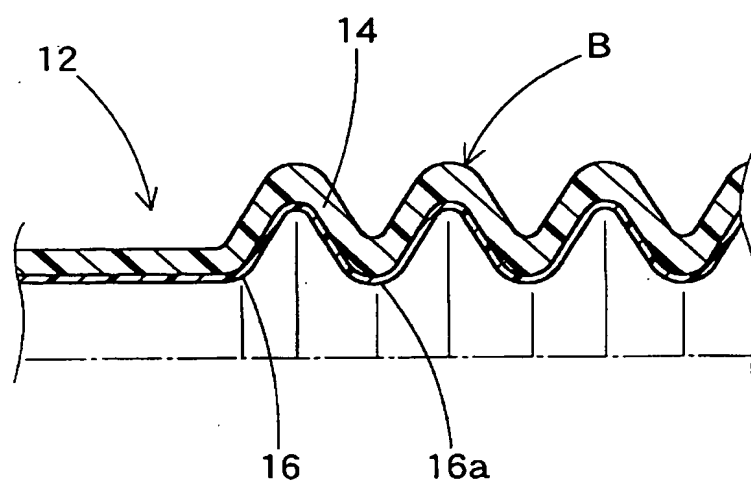


図 4



3/4

図 5



4/4

図 6

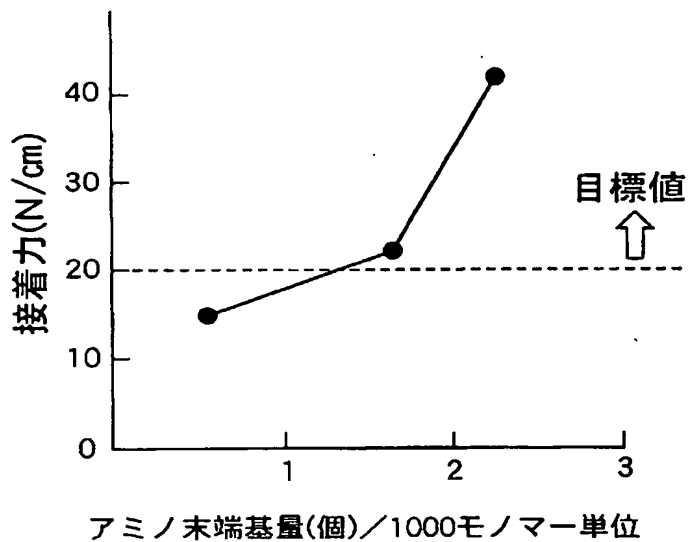
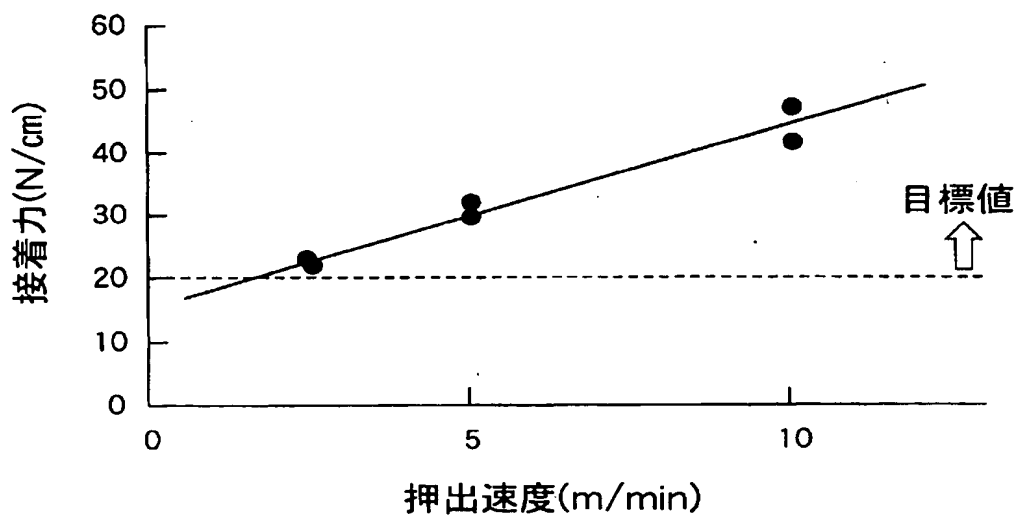


図 7



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/01603

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ F16L11/08 F16L11/11 F16L33/24
B32B 1/08 B32B27/30 B32B27/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ F16L11/08 F16L11/11 F16L33/24
B32B 1/08 B32B27/30 B32B27/34

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

F TERM ECLA

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A | JP, 10-311461, A (Asahi Glass Co., Ltd.), 24 November, 1998 (24.11.98) (Family: none) | 1-23 |
| A | JP, 2000-18440, A (TOKAI RUBBER INDUSTRIES, LTD.), 18 January, 2000 (18.01.00) (Family: none) | 1-12, 23 |
| A | JP, 2000-15754, A (Mitsubishi Chemical Corporation), 18 January, 2000 (18.01.00) (Family: none) | 1-3 |
| A | JP, 9-117977, A (Mitsubishi Chemical Corporation), 06 May, 1997 (06.05.97) (Family: none) | 4 |
| A | JP, 11-207840, A (Mitsubishi Chemical Corporation), 03 August, 1999 (03.08.99) (Family: none) | 6 |
| A | JP, 60-113882, A (Bridgestone Corporation), 20 June, 1985 (20.06.85) (Family: none) | 6 |
| A | JP, 11-118073, A (Toyota Gosei Co., Ltd.), 30 April, 1999 (30.04.99) (Family: none) | 9 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
 "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07 June, 2001 (07.06.01)

Date of mailing of the international search report
19 June, 2001 (19.06.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/01603

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No.4169/1987 (Laid-open No.112686/1988) (Kabushiki Kaisha Toyokkusu), 20 July, 1988 (20.07.88) (Family: none) | 10 |
| A | JP, 6-71735, A (TOKAI RUBBER INDUSTRIES, LTD.), 15 March, 1994 (15.03.94) (Family: none) | 12 |
| A | Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No.105053/1983 (Laid-open No.12791/1985) (TOKAI RUBBER INDUSTRIES, LTD.), 28 January, 1985 (28.01.85) (Family: none) | 13-22 |
| A | JP, 58-59275, A (Daikin Industries, Ltd.), 08 April, 1983 (08.04.83) (Family: none) | 13-15 |
| A | JP, 2000-52446, A (TOKAI RUBBER INDUSTRIES, LTD.), 22 February, 2000 (22.02.00) & EP, 000979968, A2 | 20 |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ F16L11/08 F16L11/11 F16L33/24
B32B 1/08 B32B27/30 B32B27/34

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ F16L11/08 F16L11/11 F16L33/24
B32B 1/08 B32B27/30 B32B27/34

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2001年
日本国登録実用新案公報 1994-2001年
日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

Fターム ECLA

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| A | JP, 10-311461, A (旭硝子株式会社) 24. 11月. 1998 (24. 11. 98) (ファミリーなし) | 1-23 |
| A | JP, 2000-18440, A (東海ゴム工業株式会社) 18. 1月. 2000 (18. 01. 00) (ファミリーなし) | 1-12, 23 |
| A | JP, 2000-15754, A (三菱化学株式会社) 18. 1 月. 2000 (18. 01. 00) (ファミリーなし) | 1-3 |
| A | JP, 9-117977, A (三菱化学株式会社) 06. 5月. | 4 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07. 06. 01

国際調査報告の発送日

19.06.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐野 遼



3N

7715

電話番号 03-3581-1101 内線 6317

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|--|------------------|
| 引用文献の カテゴリ* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| | 1997 (06. 05. 97) (ファミリーなし) | |
| A | JP, 11-207840, A (三菱化学株式会社) 03. 8月. 1999 (03. 08. 99) (ファミリーなし) | 6 |
| A | JP, 60-113882, A (株式会社ブリヂストン) 20. 6 月. 1985 (20. 06. 85) (ファミリーなし) | 6 |
| A | JP, 11-118073, A (豊田合成株式会社) 30. 4月. 1999 (30. 04. 99) (ファミリーなし) | 9 |
| A | 日本国実用新案登録出願62-4169号 (日本国実用新案登録出 願公開63-112686号) の願書に添付した明細書及び図面の 内容を撮影したマイクロフィルム (株式会社トヨックス) 20. 7 月. 1988 (20. 07. 88) (ファミリーなし) | 10 |
| A | JP, 6-71735, A (東海ゴム工業株式会社) 15. 3月. 1994 (15. 03. 94) (ファミリーなし) | 12 |
| A | 日本国実用新案登録出願58-105053号 (日本国実用新案登 録出願公開60-12791号) の願書に添付した明細書及び図面 の内容を撮影したマイクロフィルム (東海ゴム工業株式会社) 28. 1月. 1985 (28. 01. 85) (ファミリーなし) | 13-22 |
| A | JP, 58-59275, A (ダイキン工業株式会社) 08. 4 月. 1983 (08. 04. 83) (ファミリーなし) | 13-15 |
| A | JP, 2000-52446, A (東海ゴム工業株式会社) 22. 2月. 2000 (22. 02. 00) & EP, 00097996 8, A2 | 20 |